

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

16 NOV 2004



EP04/52608

REC'D	24 NOV 2004
WIPO	PCT

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 61 893.7
Anmeldetag: 19. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
40474 Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Spezielles Verfahren zur Herstellung von
Fluoralkylgruppen tragenden Siliciumverbin-
dungen durch Hydrosilylierung
IPC: C 07 F 7/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Klostermann

Spezielles Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylgruppen tragenden Siliciumverbindungen durch Hydrosilylierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur Herstellung von

5 Fluoralkylgruppen tragenden Siliciumverbindungen durch Hydrosilylierung eines Fluorolefins in Gegenwart eines Pt-haltigen Hydrosilylierungskatalysators. Darüber hinaus kann das Hydrosilylierungsprodukt zu einem entsprechenden Alkoxy silan verestert werden.

10 Die Hydrosilylierung von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators sowie Verfahren zur Veresterung sind lange bekannt und wichtige Verfahren zur Herstellung organofunktioneller Silane.

Aus DE 28 51 456 A1 geht ein kontinuierliches Hydrosilylierungsverfahren hervor, 15 das in einem von Flüssigphase der Komponenten durchströmten Rohrreaktor in Gegenwart eines in homogener Phase eingesetzten Hydrosilylierungskatalysators bei einem Druck bis 6 bar abs. betrieben wird. Auch ist die Herstellung des bei dieser Fahrweise verwendeten Katalysators recht aufwendig.

20 EP 0 075 864 A2 sowie EP 0 075 865 A2 betreffen die Herstellung von Hexafluorpropyloxy- sowie Tetrafluorethyloxyalkylsilanen durch Hydrosilylierung in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators, wobei fluorfunktionelle Olefinether als Olefinkomponente eingesetzt werden. Auch diese Verfahren werden in einem von Flüssigphase durchströmten Rohrreaktor bei einem Druck bis 6 bar abs. 25 kontinuierlich durchgeführt.

Da gemäß EP 0 652 222 A1 ein Pt-Katalysator bzw. Pt(0)-Komplexkatalysator, der gegebenenfalls in einem inerten Lösemittel gelöst eingesetzt werden kann, alleine nicht aktiv genug ist, muss ein Peroxid zur Aktivierung des Katalysators verwendet 30 werden, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

Demgegenüber lehrt EP 0 838 467 A1, dass man die Olefinkomponente und den Pt(0)-Komplexkatalysator gelöst in Xylol oder Toluol vorlegt und das

Hydrogenchlorsilan bei Raumtemperatur zudosiert, wobei die Temperatur sprunghaft auf rd. 120 °C und mehr ansteigt. Die Olefin- und Hydrogenchlorsilankomponenten werden hier in einem molaren Verhältnis von $\leq 1 : 1$ eingesetzt. Das Verfahren kann auch unter Druck durchgeführt werden. Nach diesem Verfahren werden Ausbeuten

- 5 bis 99 Gew.-% und Reinheiten > 97 GC-WLD-FI-% erzielt. Nachteil ist jedoch, dass auch hierbei eine Minderaktivität des Katalysators beobachtet werden kann. Wie eigene Untersuchungen zeigen, reagieren diese Verfahren jedoch sehr sensibel auf Verunreinigungen. Sofern eine Umsetzung nach einem der genannten Verfahren nicht anspringt, ist in der Regel der gesamte Ansatz unbrauchbar und muss
- 10 verworfen werden, - einschließlich der hochpreisigen Fluorolefin-Komponente.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylchlorsilanen sowie im weiteren Verlauf des Verfahrens entsprechende Fluoralkylalkoxysilane bereitzustellen. Ein besonderes Anliegen war

- 15 es, oben genannte Nachteile zu mindern.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Merkmalen der Patentansprüche gelöst.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass man auch großtechnisch in einfacher, wirtschaftlicher und zuverlässiger Weise Fluoralkylchlorsilane durch Hydrosilylierung von Fluorolefinen in Gegenwart eines Pt-Katalysators, der gegebenenfalls in einem im Wesentlichen inerten Lösemittel gelöst eingesetzt wird, auch ohne eine zusätzliche Katalysatoraktivierung herstellen kann, wenn man zunächst ein
- 25 Hydrogenchlorsilan in einem Rührkesselreaktor vorlegt, den Inhalt erwärmt, vorzugsweise unter Druck auf rd. 90 bis 120 °C vorwärmst, und erst danach das Fluorolefin gezielt zudosiert und anschließend das Hydrosilylierungsprodukt aus dem Produktgemisch gewinnt, beispielsweise durch Destillation.
- 30 Die Dosierung des Fluorolefins erfolgt geeigneterweise unter guter Durchmischung und über einen Zeitraum von mindestens 2 Stunden, vorzugsweise von 4 bis 15 Stunden, insbesondere von 6 bis 8 Stunden, wobei man vorteilhaft einen Druck von 1 bis 50 bar abs., vorzugsweise von 2 bis 20 bar abs., insbesondere von 3 bis

30.10.04

10 bar abs., einstellt und die Dosierzeit des Fluorolefins auf 1 t Trichlorsilan bezogen ist.

Die Umsetzung läuft in der Regel exotherm ab und erfolgt bei vorliegendem

5 Verfahren vorteilhaft bei einer Temperatur im Bereich von 85 bis 120 °C, bevorzugt bei 90 bis 115 °C, insbesondere bei 100 bis 110 °C.

Auch führt man die Hydrosilylierung in der Regel unter Schutzgasabdeckung durch, beispielsweise unter Stickstoff.

10

Die Produktausbeute des vorliegenden Verfahrens liegt deutlich über der vergleichbarer Verfahren. Das so erhaltene Fluoralkylsilan zeichnet sich durch eine Reinheit von > 99 GC-FLWLD-% aus.

15 Das erfindungsgemäß erhaltene Fluoralkylchlorsilan kann nun in an sich bekannter Weise mit einem Alkohol verestert werden, wobei durch Einsatz von Methanol unter Ausschleusen von Chlorwasserstoff bekanntlich die entsprechenden Fluoralkylmethoxysilane, bei Ethanol entsprechende Ethoxysilane, bei Propanol entsprechende Propoxysilane usw. erhältlich sind.

20

Darüber hinaus kann der bei der Destillation anfallende Anteil an nicht umgesetzten Trichlorsilan sowie an Lösemittel wieder als Eduktkomponente eingesetzt werden.

25 Insbesondere zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch die heruntergesetzte Sensibilität der Reaktion auf Verunreinigungen im Olefin aus, denn sollte die Reaktion nicht anspringen, so kann beim vorliegenden Verfahren der Prozess rechtzeitig gestoppt werden, wodurch man das äußerst hochpreisige Fluorolefin spart und nicht als unverwertbares Gemisch verwerfen muss.

30 Darüber hinaus kann durch die vorliegende Verfahrensweise bei einer höheren Temperatur gefahren werden, was eine noch bessere Ausnutzung der Katalysatoraktivität bewirkt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer mindestens eine Fluoralkylgruppe tragenden Siliciumverbindung durch Hydrosilylierung eines Fluorolefins in Gegenwart eines Pt-haltigen Katalysators, wobei man

- 5 - ein Hydrogenchlorsilan vorlegt und erwärmt,
- danach das Fluorolefin zudosiert, das Reaktionsgemisch umsetzt
- und anschließend das Hydrosilylierungsprodukt gewinnt.

Insbesondere kann man dabei erfindungsgemäß so verfahren, dass man

- 10 (i) ein Hydrogenchlorsilan vorlegt, erwärmt, den in einem inerten Lösemittel gelösten Hydrosilyierungskatalysator zugibt und danach das Fluorolefin zudosiert oder
- (ii) ein Hydrogenchlorsilan vorlegt, erwärmt und ein Gemisch aus Fluorolefin, Hydrosilyierungskatalysator und gegebenenfalls Lösemittel zudosiert oder
- 15 (iii) ein Gemisch aus Hydrogenchlorsilan und den in einem Lösemittel gelösten Hydrosilyierungskatalysator vorlegt, erwärmt und das Fluorolefin zudosiert.

Ferner wurde gefunden, dass insbesondere auch die Reinheit der verwendeten Fluorolefine einen deutlichen Einfluss auf das mit Platin katalysierte 20 Hydrosilylierungsverfahren besitzt. Vorteilhaft setzt man beim vorliegenden Verfahren ein Fluorolefin definierter Reinheit ein.

So wurde gefunden, dass man in einfacher, wirtschaftlicher und zuverlässiger Weise Fluoralkylchlorsilane durch Hydrosilylierung von Fluorolefinen in Gegenwart eines Pt- 25 Katalysators - auch großtechnisch und ohne eine unerwartete Katalysator-deaktivierung – vorteilhaft herstellen kann, wenn man ein Fluorolefin mit einem möglichst geringen Gehalt Jodid bzw. Jod (nachfolgend kurz Jod genannt) einsetzt.

Bevorzugt setzt man erfindungsgemäß beim vorliegenden Verfahren Fluorolefin mit 30 weniger als 150 Gew.-ppm Jod, besonders bevorzugt mit weniger als 100 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 50 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 10 Gew.-ppm Jod, d. h. bis hin zur Nachweisgrenze für Jodid bzw. Jod, ein.

Ebenfalls setzt man bei erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Fluorolefine mit einem Gehalt an so genannten Dienen, die, wie an sich bekannt, durch Dimerisierung der entsprechenden monomeren Olefine entstehen können, von weniger als 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt < 50 Gew.-ppm, ganz besonders

- 5 bevorzugt < 20 Gew.-ppm, insbesondere Fluorolefine mit 1 bis 10 Gew.-ppm Dienen und weniger, ein.

Auch sollte man beim vorliegenden Verfahren ein Fluorolefin einsetzen, das einen Gehalt an Wasser von weniger als 100 Gew.-ppm, bevorzugt \leq 50 Gew.-ppm,

- 10 aufweist.

Im Allgemeinen kann man das erfindungsgemäße Verfahren so durchführen, dass man in einem Rührkessel, der beheizbar sowie kühlbar ausgeführt sein kann, geeigneterweise über eine Rührvorrichtung und/oder eine Rückflusskühlung verfügt,

- 15 mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, sowie unter Druck betrieben werden kann, das Hydrogenchlorsilan vorlegt und erwärmt und in Gegenwart eines Pt-haltigen Hydrosilylierungskatalysators sowie gegebenenfalls eines Lösemittels das Fluorolefin gezielt zudosiert. Geeigneterweise lässt man die Reaktionsmischung anschließend nachreagieren und kann das so erhaltene Produktgemisch
- 20 aufarbeiten. Ein so gewonnenes Fluoralkylchlorsilan kann anschließend in an sich bekannter Weise mit einem Alkohol zu dem entsprechenden Fluoralkylalkoxysilan verestert werden.

So führt man das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise diskontinuierlich in

- 25 einem Rührkesselreaktor durch. Man kann das vorliegende Verfahren auch kontinuierlich betreiben.

Hydrogenchlorsilan und Fluorolefin werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 3 : 1 bis 0,5 : 1, besonders bevorzugt von

- 30 2 : 1 bis 0,8 : 1, insbesondere von 1 : 1 bis 1,1 : 1, eingesetzt.

Als Pt-haltigen Hydrosilylierungskatalysator kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol- oder Platin-

6 30-10-04

Alkoholat-Komplexe, Umsetzungsprodukte aus $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ und Aceton oder Cyclohexanon sowie Platin-Vinylsiloxan-Komplexe, insbesondere Hexachloroplatinsäure oder Platin-(0)-komplexkatalysatoren einsetzen. Dabei setzt man den Platinkatalysator geeigneterweise in homogener Phase ein. Insbesondere

5 setzt man Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan (nachfolgend auch als Karstedt-Katalysator bezeichnet) ein, wobei der Katalysator geeigneterweise gelöst in einem inerten Lösemittel verwendet wird. Als bevorzugte inerte Lösemittel sind beispielsweise Toluol oder Xylol zu nennen. Geeigneterweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Katalysatorlösung mit einem Gehalt an Platin

10 von 0,01 bis 20 Gew.-% ein.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt man den Einsatz von Pt-Katalysator und Silankomponente in einem molaren Verhältnis Pt zu Hydrogenchlorsilan von 1 : 100 000 bis 1 : 1 000, besonders bevorzugt von 1 : 50 000 bis 1 : 5 000,

15 insbesondere von 1 : 30 000 bis 1 : 10 000.

Insbesondere setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Hydrogenchlorsilan aus der Reihe $H_{(4-a-b)}SiR_aX_b$ (I) ein, wobei Gruppen R gleich oder verschieden sind und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis

20 20 C-Atomen oder Aryl-Gruppen darstellt, X für Cl oder Br steht und a = 0, 1, 2 oder 3 und b = 0, 1, 2 oder 3 mit $1 \leq (a+b) \leq 3$ sind, beispielsweise Trichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethylchlorsilan.

Weiterhin bevorzugt man mindestens ein Fluorolefin der allgemeinen Formel II

25



wobei R^1 eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine perfluorierte Arylgruppe darstellt, Y für eine $-CH_2-$, $-O-$, $-O-CH_2-$, $-S-$ Gruppe steht und m gleich 0 oder 1 ist. Beispiele hierfür sind:

30 $CF_3(CF_2)_nCH=CH_2$ mit $n = 3, 5, 7, 9, 11$ oder $HCF_2CF_2OCH_2CH=CH_2$.

Besonders geeignete Fluorolefine sind beispielsweise 3,3,3-Trifluorpropen-1,

7 30.10.04

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-**Tridecafluoroocten**, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,10-**Tri-decafluorodecen**, 1,1,2,2-Tetrafluorethylallylether, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-
10,10,10-**Heptadecafluoroocten**, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-
Hencosafluoroocten oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-

5 14,14,14-Pentacosafuoroocten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erwärmt man das im ersten Schritt vorgelegte Hydrogenchlorsilan vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 85 bis 120 °C, besonders bevorzugt von 90 bis 115 °C, insbesondere von 100 bis 110 °C.

10

Man kann beim vorliegenden Verfahren dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein inertes Lösemittel, Lösemittelgemisch bzw. Verdünnungsmittel beigeben, beispielsweise Xylol, Toluol.

15

Ferner erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zudosierung des Fluorolefins gemäß zweitem Schritt bevorzugt bei einem Druck von 1 bis 15 bar abs., insbesondere von 2 bis 9 bar abs.

20

Geeigneterweise dosiert man beim erfindungsgemäßen Verfahren das Fluorolefin, bezogen auf eine vorgelegte Menge von 1 t Chlorsilan, mit 50 bis 300 l/h, bevorzugt mit 100 bis 230 l/h, insbesondere mit 140 bis 180 l/h, d. h. vorteilhaft erfolgt die Dosierung des Fluorolefins und die Umsetzung der Reaktionskomponenten über einen Zeitraum von 5 bis 12,5 Stunden, bevorzugt 6 bis 10 Stunden, insbesondere über rund 8 Stunden.

25

Das so erhaltene Rohprodukt bzw. Produktgemisch kann man nun im folgenden Schritt zur Gewinnung des Hydrosilylierungsprodukts destillativ aufarbeiten und anschließend mit einem Alkohol in an sich bekannter Weise verestern, wobei durch Einsatz von Methanol unter Ausschleusen von Chlorwasserstoff bekanntlich die entsprechenden Fluoralkylmethoxysilane, bei Ethanol entsprechende Ethoxysilane, bei Propanol entsprechende Propoxysilane usw. erhältlich sind.

Vorzugsweise führt man die Veresterung mit einem geringen Überschuss an Alkohol,

besonders bevorzugt mit 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere mit 1 bis 5 Gew.-%, durch. Danach wird das Produkt in der Regel mit Alkalialkoholat neutralisiert und das dabei entstandene Salz abgetrennt. Der bei der Veresterung verwendete Alkohol ist geeigneterweise mit max. 1 % Methylmethyleketon vergällt. Man kann aber auch mit

5 Petrolether vergälten Alkohol oder reinen Alkohol vorteilhaft einsetzen.

Beispiele für erfindungsgemäß nach dem vorliegenden Verfahren vorteilhaft erhältliche fluoralkylfunktionelle Silane sind Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydro-octyltrichlorsilan, entsprechend Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan

10 sowie Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorsilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecytriethoxysilan, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecytrimethoxysilan, $C_{10}F_{21}C_2H_4SiCl_3$, $C_{10}F_{21}C_2H_4Si(OCH_3)_3$, $C_{10}F_{21}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$, $C_{12}F_{25}C_2H_4SiCl_3$, $C_{12}F_{25}C_2H_4Si(OCH_3)_3$, $C_{12}F_{25}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$ – um nur einige Beispiele zu nennen.

15

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Versuche näher erläutert:

Vergleichsbeispiel 1

20 In einer 250-ml-Rührapparatur mit Tropftrichter werden 120 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten (Jodgehalt 170 Gew.-ppm) und 0,1733 g CPC072 (Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan in Xylol mit 2 Gew.-% Pt) in einem molaren Verhältnis Pt zu Fluorolefin von 1 : 20 000 vorgelegt und bei Umgebungsdruck unter Stickstoff 52 g Trichlorsilan über die Reaktionszeit von 25 6 Stunden zudosiert. Die Reaktionstemperatur liegt bei 86 bis 93 °C. Die Ausbeute an Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan nach Ende der Reaktion, bezogen auf das eingesetzte 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten, liegt bei 2,6 %.

Vergleichsbeispiel 2

In einer 250-ml-Rührapparatur mit Tropftrichter werden 120 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten (Jodgehalt 6,5 Gew.-ppm) und 0,1733 g

+9 30 · 10 · 04

CPC072 (Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan in Xylol mit 2 Gew.-% Pt) in einem molaren Verhältnis Pt zu Fluorolefin von 1 : 20 000 vorgelegt und bei Umgebungsdruck unter Stickstoff 52 g Trichlorsilan über die Reaktionszeit von 4,7 Stunden zudosiert. Die Reaktionstemperatur liegt bei 86 bis 93 °C. Die Ausbeute an

5 Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan nach Ende der Reaktion, bezogen auf das eingesetzte 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten, liegt bei 87 %.

Beispiel 1

10

100 g Trichlorsilan werden in einen 350-ml-Stahlautoklaven bei Raumtemperatur vorgelegt, unter Stickstoffabdeckung 0,35 g CPC072 (Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan in Xylol mit 2 Gew.-% Pt) zugesetzt und anschließend 221,4 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten (Jodgehalt 170 Gew.-ppm) in einem

15 Molverhältnis Pt zu Fluorolefin 1 : 20 000 bei einem Reaktorinnendruck von 5,8 bis 6 bar abs. über eine Pumpvorrichtung über eine Zeitdauer von 4,5 Stunden zudosiert. Die Reaktionstemperatur wird auf 116 bis 126 °C bei rd. 3 bar abs. eingestellt. Die Ausbeute an Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan nach Ende der Reaktion, bezogen auf das eingesetzte 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-

20 Tridecafluoroocten, liegt bei 82 %.

Beispiel 2

100 g Trichlorsilan werden in einem 350-ml-Stahlautoklaven bei Raumtemperatur vorgelegt, aufgeheizt, und unter Stickstoffabdeckung werden 0,35 g CPC072 (Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan in Xylol mit 2 Gew.-% Pt) zugesetzt und anschließend 242,2 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten (Jodgehalt 8 Gew.-ppm) in einem

25 Molverhältnis Pt zu Fluorolefin 1 : 20 000 bei einem Reaktordruck von 2 bar bis 6 bar abs. über eine Pumpvorrichtung über eine Zeitdauer von 4 Stunden zudosiert. Die

30 Reaktionstemperatur beträgt 102 bis 116 °C. Nach einer Versuchszeit von 6,5 Stunden wird eine Ausbeute an Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan, bezogen auf das eingesetzte 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten, von 94 % erzielt.

10 30-10-04

In einer 1-l-Rührapparatur mit Tropftrichter und Stickstoffüberlagerung werden zunächst 320 g Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan vorgelegt. Es wird aufgeheizt bis der Sumpf eine Temperatur von ca. 100 °C erreicht hat. Danach werden 91,8 g (mit 1 % Methylethylketon vergält) reines Ethanol innerhalb von ca.

5 4 Stunden zudosiert. Nach Dosierende wird noch ca. 2 Stunden nachgerührt, dann abgekühlt bevor 55,0 g (20-%iges) Natriumethylat dazugegeben werden. Die Ausbeute, bezogen auf Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan beträgt 91,6 %.

10 Beispiel 3

95 g Trichlorsilan werden in einem 350-ml-Stahlautoklaven bei Raumtemperatur vorgelegt, aufgeheizt, und unter Stickstoffabdeckung werden zunächst 0,21 g CPC072 (Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan in Xylol mit 2 Gew.-% Pt) zugesetzt.

15 Dieses entspricht einem Molverhältnis Pt zu Fluorolefin 1 : 33 000. Anschließend werden 242 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten (Jodgehalt 6,5 Gew.-ppm) mit zusätzlichen 0,21 g CPC072 bei einem Reaktordruck von 5,7 bar bis 7,5 bar abs. über eine Pumpvorrichtung über eine Zeitdauer von 3 Stunden zudosiert (Endverhältnis Pt zu Fluorolefin 1 : 17 000). Die Reaktionstemperatur beträgt 106 bis

20 124 °C. Nach einer Versuchszeit von 4,8 Stunden wird eine Ausbeute an Trichlor-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan, bezogen auf das eingesetzte 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroocten, von 93 % erzielt.



30.10.04

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer mindestens eine Fluoralkylgruppe tragenden Siliciumverbindung durch Hydrosilylierung eines Fluorolefins in Gegenwart eines Pt-haltigen Hydrosilylierungskatalysators, wobei man
 - ein Hydrogenchlorsilan vorlegt und erwärmt,
 - danach das Fluorolefin zudosiert, das Reaktionsgemisch umsetzt
 - und anschließend das Hydrosilylierungsprodukt gewinnt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass man
 - (i) ein Hydrogenchlorsilan vorlegt, erwärmt, den in einem inerten Lösemittel gelösten Hydrosilylierungskatalysator zugibt und danach das Fluorolefin zudosiert oder
 - (ii) ein Hydrogenchlorsilan vorlegt, erwärmt und ein Gemisch aus Fluorolefin, Hydrosilylierungskatalysator und gegebenenfalls Lösemittel zudosiert oder
 - (iii) ein Gemisch aus Hydrogenchlorsilan und den in einem Lösemittel gelösten Hydrosilylierungskatalysator vorlegt, erwärmt und das Fluorolefin zudosiert.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das vorgelegte Hydrogenchlorsilan oder das vorgelegte hydrogenchlorsilanhaltige Gemisch auf eine Temperatur im Bereich von 85 bis 120 °C erwärmt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass man Hydrogenchlorsilan und Fluorolefin in einem molaren Verhältnis von 3 : 1 bis 0,5 : 1 einsetzt.

+12 30.10.04

5 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Hydrosilylierungskatalysator auf der Basis Hexachlorplatinsäure oder einen Pt(0)-Komplexkatalysator einsetzt.

10 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes Lösemittel Toluol oder Xylool verwendet.

15 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in einem molaren Verhältnis Pt zu Hydrogenchlorsilan von 1 : 100 000 bis 1 : 100 einsetzt.

20 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Hydrogenchlorsilan der allgemeinen Formel (I)



25 20 worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Aryl-Gruppen darstellt, X für Cl oder Br steht und a = 0, 1, 2 oder 3 und b = 0, 1, 2 oder 3 mit $1 \leq (a+b) \leq 3$ sind,

25 25 einsetzt.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Fluorolefin definierter Reinheit einsetzt.

13 30-10-04

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Fluorolefin mit einem Gehalt von weniger als 150 Gew.-ppm Jod einsetzt.

5

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Fluorolefin mit einem Gehalt von weniger als 100 Gew.-ppm Diene einsetzt.

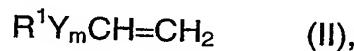
10

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Fluorolefin mit einem Gehalt von weniger als 100 Gew.-ppm Wasser einsetzt.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass man mindestens ein Fluorolefin der allgemeinen Formel II

20



wobei R^1 eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine perfluorierte Arylgruppe darstellt, Y für eine $-CH_2-$, $-O-$, $-O-CH_2-$, $-S-$ Gruppe steht und m gleich 0 oder 1 ist,

25

einsetzt.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Fluorolefin aus der Reihe 3,3,3-Trifluorpropen-1, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecen, 1,1,2,2-Tetrafluoroethylallylether, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-9,9,10,10,10-Heptadecafluoroocten, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-

••••• 30-10-04

12,12,12-Hencosafluoroocten oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-
12,12,13,13,14,14,14-Pentacosafluoroocten einsetzt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass man das Fluorolefin gemäß (i) oder (ii) oder (iii) bei einem Druck von 1 bis
15 bar abs. dem vorgelegten Hydrogenchlorsilan zudosiert.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass man das Fluorolefin in einer Menge von 50 bis 300 l/h, bezogen auf 1 t
Chlorsilan, dosiert.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 85 bis 120 °C,
über eine Zeit von 4 bis 20 Stunden und einem Druck von 1,5 bis 50 bar abs.
betreibt.

20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Hydrosilylierungsprodukt destillativ aus dem Produktgemisch
gewinnt und anschließend mit einem Alkohol verestert, wobei man den Alkohol
mit einem 0,1- bis 10-%igen Überschuss einsetzt und der eingesetzte Alkohol
25 mit \leq 1 Gew.-% Methylethykketon oder Petrolether vergällt ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Verfahren diskontinuierlich in einem Rührkesselreaktor
30 durchführt.



30.10.04

Zusammenfassung:

Spezielles Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylgruppen tragenden Siliciumverbindungen durch Hydrosilylierung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fluoralkylgruppen tragenden Siliciumverbindungen durch Hydrosilylierung eines Fluorolefins in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators, wobei man

- ein Hydrogenchlorsilan vorlegt und erwärmt,
- danach das Fluorolefin zudosiert, das Reaktionsgemisch umsetzt
- und anschließend das Hydrosilylierungsprodukt gewinnt.

do